

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07233385 A**(43) Date of publication of application: **05 . 09 . 95**

(51) Int. Cl.

C10M105/08
/(C10M105/08 , C10M105:36 ,
C10M105:38)
C10N 30:08
C10N 40:16
C10N 40:30

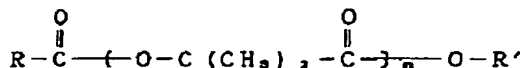
(21) Application number: **06026595**(22) Date of filing: **24 . 02 . 94**(71) Applicant: **TONEN CORP**

(72) Inventor: **OGANO SATORU**
KURIBAYASHI TOSHIKI

(54) REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a refrigerating machine oil composition, comprising a hydrofluoroalkane and a specific mixed ester, capable of ensuring a prescribed level or above of viscosity, having a high electrical resistance value, excellent in compatibility with a refrigerant and seizure resistance and suitable as a refrigerating machine oil, etc., for a refrigerator having a hermetically closed type compressor.

CONSTITUTION: This refrigerating machine oil composition comprises (A) a refrigerant composed of one or more hydrofluoroalkanes which are substitute refrigerants for a hydrofluorocarbon R134a (HFC-134a) or a hydrochlorofluorocarbon R22 (HFC-22) and (B) a mixed ester of a hydroxypivalic acid ester expressed by the formula [R and R' each is a linear part and a 2-10C alkyl; (n) is 1-5] with an aliphatic ester composed of a fatty acid and an aliphatic alcohol.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233385

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.⁶

C 1 0 M 105/08

// (C 1 0 M 105/08

105: 36

105: 38)

C 1 0 N 30: 08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-26595

(22) 出願日 平成6年(1994)2月24日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 小鹿野 哲

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 栗林 利明

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外8名)

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

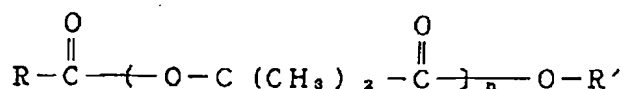
(57) 【要約】

【構成】 本発明の冷凍機油組成物は、ハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機油組成物であって、該冷凍機油組成物が、下記一般

一般式 (1)

式 (1) で示されるヒドロキシピバリン酸エステルと、脂肪酸と脂肪族アルコールとからなる脂肪族エステルとの混合エステルからなることを特徴とする。

【化1】



(式中 R、R' は直鎖部分で炭素原子 2～10 個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基、n は 1～5 の整数である)

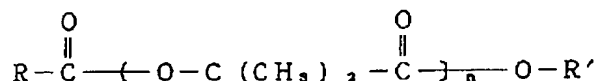
【効果】 本発明の冷凍機油組成物は、R134a や R22 フロンの代替冷媒であるハイドロフルオロアルカン

冷媒との相溶性に優れ、一定レベル以上の粘度を確保すると共に、電気抵抗値が高く、また耐焼き付き性に優れるものであり、特に、密閉式圧縮機を有する冷蔵庫用冷凍機における冷凍機油として適している。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機油組成物において、該冷凍機油組成物が、下記一般式(1)で示されるヒド*
一般式(1)



(式中R、R'は直鎖部分で炭素原子2～10個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基、nは1～5の整数である)

【発明の詳細な説明】

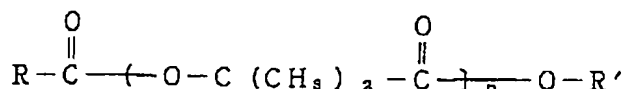
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機油組成物に関し、一定以上の粘度(VG68)を確保すると共に電気抵抗値が高く、特に冷媒との相溶性に優れた冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】冷凍機において、従来、冷媒としてR11(CFC1₃)、R12(CF₂Cl₂)、R123(CF₃CHCl₂)、R22(CHClF₂)等の塩素含有冷媒が使用されているが、環境問題から代替フロンの開発が緊急化し、最近、R134a(CF₃CH₂F)やR32(CH₂F₂)、R125(CHF₂CF₃)、R290(CH₃CH₂CH₃)、R717(NH₃)、R143a(CF₃CH₃)等の非塩素系のハイドロフルオロアルカン系冷媒が提案されており、冷凍機油としてはこれらの冷媒と相溶性のあるエステル油が提案されている。例えば特開平4-72390号公報等には、特定の基を有するヒンダードポリオール類のエステルの開示がある。また、電気冷蔵庫等では、ペンタエリスリトールエステルを冷凍機油とすることが実用化されているが、40℃での粘度が32mm²/sと低く、高粘性(例えば、40℃での粘度が68mm²/s以上)のものが要求される大型空調設備、ロータリー式、スクロール式、スクリュウ式等の密閉式圧縮機を使用する冷凍装置用の冷凍機油としては適用しえないという問題がある。また、これらの密閉式圧縮機を有する冷凍装置では、モ※40

一般式(1)



【0007】(式中R、R'は直鎖部分で炭素原子2～10個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基、nは1～5の整数である)

また、本発明の冷凍機油組成物は、ハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機

2

*ロキシピバリン酸エステルと、脂肪酸と脂肪族アルコールとからなる脂肪族エステルとの混合エステルからなることを特徴とする冷凍機油組成物。

【化1】

※ターが冷凍機油中にあるために、冷凍機油として1×10¹³Ωcm(25℃)以上、好ましくは5×10¹³Ωcm(25℃)以上、更に好ましくは2×10¹⁴Ωcm(25℃)以上の体積抵抗率が要求される。

【0003】本発明者等は、R134a、R125、R143a、R32等の冷媒に対して、ヒドロキシピバリン酸エステル類が高粘度にもかかわらず高い相溶性を示すと共に耐焼き付き性を有することを見出したが、ヒドロキシピバリン酸エステルは、オリゴマー等の構造形態を有し、その製造に際して使用されるエステル化触媒等を除去しにくく、この種の密閉式圧縮機用の冷凍機油としては問題があり、絶縁性の高いエステル油が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、R134aやR22フロンの代替冷媒であるハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機油組成物であって、一定レベル以上の粘度を確保すると共に絶縁性に優れ、特に冷媒との相溶性に優れた冷凍機油組成物の提供を課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の冷凍機油組成物は、ハイドロフルオロアルカンの少なくとも1種からなる冷媒を使用する冷凍機油組成物において、該冷凍機油組成物が、下記一般式(1)で示されるヒドロキシピバリン酸エステルと、脂肪酸と脂肪族アルコールとからなる脂肪族エステルとの混合エステルからなることを特徴とする。

【0006】

【化2】

油組成物において、該冷凍機油組成物が、上記一般式(1)で示されるヒドロキシピバリン酸エステルと、脂肪酸と脂肪族アルコールとからなる脂肪族エステルとの混合エステルであって、末端アルキル基の炭素数が直鎖部分で炭素数10以下、溶解度パラメータが8.8以

上、かつ分子量が900以下であることを特徴とする。

【0008】本発明の冷凍機油組成物が対象とするハイドロフルオロアルカン冷媒について説明する。ハイドロフルオロアルカン冷媒としては、R32、R134a、R125、R290（プロパン）、R717（アンモニア）、R143aのいずれか1種、またはその混合冷媒であり、例えばR22代替の混合冷媒の場合、R32/R125=60/40（重量%、以下同様）、R32/R134a=30/70、R32/R125/R134a=10/70/20、R32/R125/R134a/R290=20/55/20/5、R32/R125/R134a=30/10/60、R125/R143a=45/55、R125/R143a/R134a=40/45/15等が挙げられる。

【0009】次に、本発明の冷凍機油組成物について説明する。まず、上記一般式（1）で示されるヒドロキシピバリン酸エステル及び脂肪酸と脂肪族アルコールとからなる脂肪族エステルとしては、その溶解度パラメータ（MJ/m³、以下、S. P. ともいう）が高く（好ましくは8.8以上）、また、末端アルキル基の炭素数が直鎖部分で少なく（好ましくは炭素数6～9）、更に重量平均分子量が低い（好ましくは900以下）エステルであることが好ましく、これにより、上記の冷媒との相溶性に優れると共に耐焼き付き性も確保できる。

【0010】「末端アルキル基」とは、エステルにおいてオキシカルボニル結合を介して結合するアルキル基であって、官能基を有しないものである。また、溶解度パラメータとは、Fedorovの方法により計算されるもので、例えば向井淳二他1名著「技術者のための実用高分子」73頁～77頁、1981年10月1日、株式会社講談社発行に記載されるものである。また、エステル油の分子量は単一化合物の場合にはその式量、混合物の場合には各化合物の式量の混合比平均により測定される値、オリゴマーの場合にはその重量平均分子量である。

【0011】以下、具体的に説明する。まず、ヒドロキシピバリン酸エステルとしては、上述の冷媒との相溶性及び耐焼き付き性の観点からは、上記一般式（1）でのR、R'が直鎖部分で炭素原子2～10個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基、好ましくは直鎖部分で炭素原子3～9個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基、更に好ましくはイソヘプチル基、イソブチル基、イソペンチル基である。また、nは1～5の整数であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2である。

【0012】また、ヒドロキシピバリン酸エステルとしては、ヒドロキシピバリン酸と二塩基酸との混合酸を直鎖部分で炭素原子2～10個を有する直鎖又は分枝状のアルキル基を有する脂肪族アルコールでエステル化して得られるものでもよい。具体的には、上記式におけるR、R'がイソヘプチル基のヒドロキシピバリン酸エステル、R、R'がイソペンチル基のヒドロキシピバリン

酸エステル等が挙げられる。エステル化により得られるヒドロキシピバリン酸エステルは、その製造過程で添加されるアルカリ金属触媒等のエステル化触媒を含有し、通常、電気抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ （25℃）程度である。

【0013】次に、このヒドロキシピバリン酸エステルと混合されるエステル類について説明する。ポリオールエステル類、多価カルボン酸エステル類、フマル酸エステルオリゴマー、炭酸エステル類、ヒドロキシピバリン酸エステル類及びそれらの組合せのエステル油が挙げられ、いずれも、その溶解度パラメータが高く（好ましくは8.8以上）、また、末端アルキル基の炭素数が直鎖部分で少なく（好ましくは炭素数6～9）、更に重量平均分子量が低い（好ましくは900以下）エステルであることが好ましく、これにより、上記の冷媒との相溶性に優れるものとする。

【0014】ポリオールエステル類としては、（1）脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分枝状の脂肪酸とのポリオールエステル類、又はその部分エステル類、（2）ネオペンチルグリコールと脂肪酸とのジエステル類、

（3）脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分枝状の脂肪酸との部分エステル類と、直鎖状又は分枝状の脂肪族二塩基酸とのコンプレックスエステル類、（4）直鎖状又は分枝状の脂肪族二塩基酸と脂肪族アルコールとのエステル類、（5）一価脂肪族アルコール及びそれらの異性体と、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド等、及びそれらの異性体から選ばれるアルキレンオキシドの1モル～10モル、好ましくは1～6モル付加物、（6）グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、アルキレンオキシドの1モル～10モル、好ましくは1～6モル付加物、（7）一価脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪族二塩基酸とのジエステル類、（8）グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアルキレンオキシドの1～10モル付加物と直鎖状又は分枝状の脂肪酸とのエステル類が挙げられる。

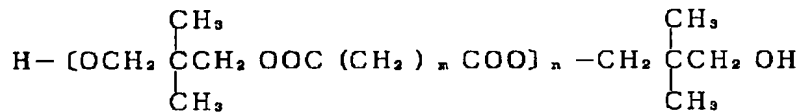
【0015】上記のポリオールエステル類として、具体的には、ペンタエリスリトールと2-エチルヘキシル酸とのエステル〔分子量640、S. P. 値9.1〕、ペンタエリスリトールと2-エチルヘキシル酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との混合酸とのエステル（分子量685、S. P. 値8.9）、ペンタエリスリトールとn-ペンチル酸とのエステル（分子量472、S. P. 値9.6）、ペンタエリスリトールとn-ペンチル酸/n-ヘキシル酸との混合エステル（分子量500、S. P. 値9.5）等のエステルが挙げられる。また、アジピン酸とイソオクチルアルコールとのエステル（分子量342、S. P. 値8.9）、コハク酸とイソオクチルアルコールとのエステル（分子量318、S. P.

5

値 9.0] 等を挙げることができる。

【0016】また、これらのエステル類は、単独で使用してもよいが、後述する各種の用途に応じた粘度範囲に調節するために、適宜組合せ使用してもよく、例えば、上記(3)のコンプレックスタイプの有機カルボン酸エステルであって、粘度が高い場合には、脂肪族多価アルコールと脂肪酸とのエステル油で、40℃における粘度が100mm²/s以下のものを添加して用途に応じた粘度範囲に調整することができる。

【0017】また、粘度の低い場合には有機カルボン酸 10 エステル油にポリマー類を添加して、粘度を調整するとよい。ポリマーは40℃における粘度が1000mm²/s *



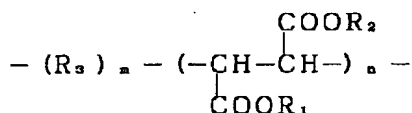
【0019】等を挙げることができる。ポリマーの添加量は、所望の粘度及び相溶性を有するエステル油が得られるならば、特に限定されるものではないが、通常1重量%～99重量%の範囲とすることができる。

【0020】また、多価カルボン酸エステル類としては、多価カルボン酸が、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族、脂環式多価カルボン酸であり、またアルコールが直鎖又は分枝状のアルキル基を有する1価アルコール類、または一般式 $\text{H} - (\text{A})_n - \text{R}$ (式中Aは炭素数2～9のアルキレン基、Rは直鎖部分で炭素数1～9のアルキル基、nは1～10の整数) で示されるポリアルキレングリコールのモノオール体のものが挙げられ、また、これらの多価アルコールとアルコールをエステル化反応させて得られる多価カルボン酸エステル類、または上記多価カルボン酸及びアルコールに更にエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールを加えエステル化反応させて得られるコンプレックスエステル類等が挙げられる。

【0021】次に、フマル酸エステルオリゴマーについて説明する。フマル酸エステルオリゴマーは、フマル酸エステルのホモ重合体またはフマル酸エステルと不飽和脂肪族炭化水素との共重合体であり、下記式で示される。下記式における両末端は、重合反応に際して使用される重合開始剤残基であり、式中においてはその記載を省略している。

【0022】

【化4】



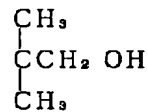
【0023】(式中、R₁、R₂は炭素原子1～9個の直鎖又は分枝状のアルキル基、または直鎖又は分枝状の※50

6

* 以上のものが好ましい。このようなポリマーとしては、ポリアルキルメタクリレート (例えば、アルキル基が直鎖部分で炭素数1～9のもの)、ポリアルキレングリコール (例えば、ポリプロピレングリコール、又ポリエチレングリコール成分とポリプロピレングリコール成分からなる共重合体、ポリプロピレングリコール成分とポリテトラメチレングリコール成分とからなる共重合体等)、ネオペンチルグリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルで下記式で示されるもの

【0018】

【化3】



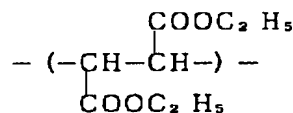
※アルキル基で置換また未置換ポリアルキレンオキサイド基であり、同一でも相違していてもよく、R₃は炭素数2～12の直鎖、分枝又は環状のアルキレン基、直鎖、分枝状のアルキル基で置換されたアルキレン基またはポリアルキレンオキサイド基、mは0以上、nは1以上、好ましくは1～12の整数であって、R₃は全体の50モル%以下である。))

具体的には、ジエチルフマレートのエステルオリゴマー、ジブチルフマレートのエステルオリゴマー等が挙げられる。

【0024】また、下記構造式

【0025】

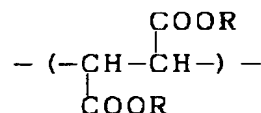
【化5】



【0026】で示される構造単位を1～50モル%及び下記一般式

【0027】

【化6】



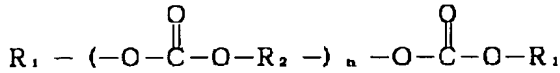
【0028】(式中、Rはそれぞれ独立して、炭素原子3～8個の直鎖又は分枝状のアルキル基である) で示される構造単位を50～99モル%含むフマル酸アルキルエステル共重合体を挙げることができる。

【0029】次に、炭酸エステル類としては、一般式

【0030】

【化7】

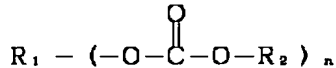
7



【0031】(式中、 R_1 は炭素原子2～10個の直鎖又は分枝状のアルキル基、 R_2 は炭素原子2～10個を有し、かつ直鎖部分で炭素原子9以下のアルキレン基、またはシクロアルキレン基、 n は1～4の整数である)で表される炭酸エステル類、または、一般式

【0032】

【化8】

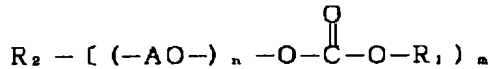


【0033】(式中、 R_1 は2～9個の水酸基を有する多価アルコール残基、 R_2 は炭素原子2～10個の直鎖又は分枝状のアルキル基、 n は2～6の整数である)で表される炭酸エステル類を使用することができる。上記炭酸エステル類は、ジメチルカーボネートとアルコール類とを塩基性触媒の存在下でのエステル交換反応により製造してもよい。

【0034】また、一般式

【0035】

【化9】



【0036】(式中、 R_1 は炭素原子2～10個の直鎖又は分枝状のアルキル基、 R_2 は炭素原子2～10個の直鎖又は分枝状のアルキレン基、 m は2～10の整数、 n は2～100の整数であり、 $-AO-$ は $-CH_2-C$ $H(CH_3)-O-$ が好ましく、また $-CH_2-CH_2-$ $-O-$ でもよい。)で表される炭酸エステル類を使用することができる。この炭酸エステル類は、例えば炭酸とアルキレンオキサイドとを反応させて得られるものであるが、そのアルキレンオキサイド付加量は2～3モルのものが適当である。又、アルキレンオキサイドの付加形態は、エチレンオキサイド単独又はプロピレンオキサイド単独でもよく、また混合体でもよい。

【0037】上述の混合されるエステル油類においては、ナトリウム及び/又はカリウム濃度が0.1ppm以下のものであり、 $1 \times 10^{-4} \Omega cm$ (25℃)以上の電気抵抗率を有するものであることが好ましい。上述したポリオールポリエステル類は、一般にアルコール類と脂肪酸類とを酸触媒、例えば燐酸の存在下エステル化反応させて得られるが、このような調製法によると一般的には全酸価が0.1～0.5mg KOH/g、灰分(ナトリウム分、カリウム分、鉄分、チタン分、珪素分等)が5～50ppm、水分が300～1000ppmのものが得られる。

【0038】酸価が高いと金属部分に腐食等の問題が生じやすく、冷凍機油としては好ましくない。このため、

8

冷凍機油としての全酸価は0.1mg KOH/g未満、好ましくは0.05mg KOH/g以下とするとよい。また、潤滑油の絶縁性は酸価や油中の不純物によって変わると考えられていたが、エステル油においては、酸価が高くても絶縁性に与える影響は意外にも小さく、またエステル油中の全ての灰分が絶縁性と相関しない。エステル油の体積抵抗率を下げる要因物質は、原材料中、または合成工程で使用される触媒、更には精製工程で使用される中和剤等により混入すると考えられる灰分の中で、鉄分、チタン分、珪素分等はその絶縁性に影響を与えないが、油中におけるナトリウム分とカリウム分の総量濃度が0.1ppmを越えると極端に絶縁性が低下する。

【0039】ポリオールエステル、フマル酸エステルオリゴマー、炭酸エステル、ヒドロキシピバリン酸エステルを精製するに際して、絶縁性に与える成分を含有しない精製手段を採用することが好ましく、特にナトリウム分は精製により除去が困難であるので、ナトリウムを構成元素とする化合物の使用を避ける方法を採用することにより、少ない精製工程で高い絶縁性を示すエステルを得ることができる。ナトリウム分を避ける方法としては、例えばエステル化反応後の遊離脂肪酸の中和に水酸化カリウム、水酸化カルシウム等を利用することが有用である。また、冷媒安定性を高めるためには、パーオキサイド価1meq./Kg以下、アルデヒド価1mg KOH/g以下、臭素価指数10mg/100g以下とするとよい。

【0040】混合されるエステルの精製は、シリカゲル、活性アルミナ、活性炭、ゼオライト等と接触処理により行うとよい。この際の接触条件は各種状況に応じて適宜定めるとよく、温度は100℃以下で行うのが好ましい。他のエステル精製方法としては、コストが高くなるが、イオン交換樹脂或いは無機イオン交換体(東亜合成化学製)による方法によってもよい。

【0041】ヒドロキシピバリン酸エステルに対して混合されるエステル類の混合割合は、20重量%～60重量%、好ましくは20重量%～50重量%、更に好ましくは30重量%～50重量%とするとよく、60重量%を越えると体積抵抗率が低下し、20重量%より少ないと耐焼き付き性が低下し、また、VG68の粘度クレードを確保するのが困難になるので好ましくない。

【0042】次に、本発明の冷凍機油には、酸化防止剤、腐食防止剤、摩耗防止剤、消泡剤、金属不活性化剤、防錆剤等が添加されるとよいが、一般にこの種の添加剤は冷凍機油の電気抵抗率を低下させるので、上述したエステル油の電気抵抗率を高くしておき、添加剤を添加しても所望の電気抵抗率となるようにするとよい。

【0043】酸化防止剤としては、例えばジ(アルキルフェニル)アミン(アルキル基は炭素数4～20)、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルジフェニルアミン(アルキル基は炭素数4～20)、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、N, N'-ジナフチル

50

—p—フェニレンジアミン、アクリジン、N—メチルフェノチアジン、N—エチルフェノチアジン、ジピリジルアミン、ジフェニルアミン、フェノールアミン、2, 6—ジ—t—ブチル— α —ジメチルアミノパラクレゾール等のアミン系酸化防止剤、2, 6—ジ—t—ブチルパラクレゾール、4, 4'—メチレンビス(2, 6—ジ—t—ブチルフェノール)、2, 6—ジ—t—ブチル—4—N, N—ジメチルアミノメチルフェノール、2, 6—ジ—t—ブチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、また鉄オクトエート、フェロセン、鉄ナフトエート等の有機鉄塩、セリウムナフトエート、セリウムトルエート等の有機セリウム塩、ジリコニウムオクトエート等の有機ジリコニウム塩等の有機金属化合物系酸化防止剤、更にトリジ—t—ブチルフェニルフォスファイト、トリオクチルフォスファイト等のフォスファイト類を使用するとよい。また上記の酸化防止剤は単独で使用してもよいが、二種以上組み合わせて使用することにより相乗効果を奏するようにして使用することもできる。酸化防止剤の使用割合は、基油に対して0.001~5重量%、好ましくは0.01~2重量%を使用するとよい。

【0044】腐食防止剤としては、イソステアレート、n—オクタデシルアンモニウムステアレート、デュオミンT・デオレート、ナフテン酸鉛、ソルビタンオレート、ペンタエリスリット・オレート、オレイルザルコシン、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸及びこれらの誘導体等があり、その使用割合はエステル基油に対して0.001~1.0重量%、好ましくは0.01~0.5重量%使用するとよい。

【0045】摩耗防止剤としては、一般式 (RO), P=S (式中Rはアルキル基、アリル基、フェニル基であり、同一又は異種でもよい。)で示され、具体的にはトリアルキルフォスフロチオネート、トリフェニルフォスフロチオネート、アルキルジアリルフォスフロチオネート等の硫黄系摩耗防止剤、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジ—n—ブチルスルフィド、ジ—n—ブチルジスルフィド、ジ—tert—ドデシルジスルフィド、ジ—tert—ドデシルトリスルフィド等のスルフィド類、スルファライズドスパームオイル、スルファライズドジペンテン等の硫化油脂類、キサンチックジサルファイド等のチオカーボネート類、一級アルキルチオ

フェニルフェニルフォスフェート、プロピルフェニルジフェニルフォスフェート、ジプロピルフェニルフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、トリプロピルフェニルフォスフェート、ブチルフェニルジフェニルフォスフェート、ジブチルフェニルフェニルフォスフェート、トリブチルフェニルフォスフェート等のリン酸エステル、トリイソプロピル亜リン酸エステル、ジイソプロピル亜リン酸エステル等の亜リン酸エステル、ヘキサメチルフォスフォリックトリアミド、n—ブチル—n—ジオクチルホスフィネート、ジ—n—ブチルヘキシルホスホネート、アミンジブチルホスホネート、ジブチルホスホロアミデート等のその他のリン系化合物を使用することができる。

【0046】上記摩耗防止剤の使用割合は、エステル油に対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%使用するとよい。また上記の摩耗防止剤は単独で使用してもよいが、二種以上組み合わせて使用することもできる。

【0047】消泡剤としては、シリコーンを使用するとよく、その使用割合は基油に対して0.0001~0.003重量%、好ましくは0.0001~0.001重量%使用するとよい。

【0048】金属不活性化剤としては、本発明におけるトリアゾール誘導体に加えて、例えばベンゾトリアゾールチアジアゾール、チアジアゾール誘導体、トリアゾール、トリアゾール誘導体、ジチオカルバメート等を使用してもよく、その使用割合は、基油に対して0.01重量%~10重量%、好ましくは0.01重量%~1.0重量%を使用するとよい。

【0049】防錆剤として、例えばコハク酸、コハク酸エステル、オレイン酸牛脂アミド、バリウムスルホネート、カルシウムスルホネート等を使用するとよく、その使用割合は0.01重量%~10重量%、好ましくは0.01重量%~1.0重量%を使用するとよい。

【0050】本発明の冷凍機油組成物の粘度範囲は、40℃において10~500mm²/s、好ましくは20~480mm²/s、特に好ましくは50~80mm²/sである。

【0051】例えば冷蔵庫用としては40℃における粘度が10mm²/s~40mm²/s、好ましくは15mm²/s~35mm²/sのものであり、又、カーエアコンにおける冷凍機油としては40mm²/s~500mm²/sのものを使用するとよく、カーエアコンにおいてもレシプロタイプのコンプレッサーにおいては40mm²/s~120mm²/s、好ましくは80mm²/s~100mm²/s、ロータリータイプのコンプレッサーにおいては50mm²/s~500mm²/s、好ましくは60mm²/s~450mm²/sの粘度範囲のものが好適に使用される。

【0052】粘度範囲が10mm²/s未満であると高温での冷媒との相溶性は高いにしても粘度が低くすぎ、潤滑性、シール特性が悪く使用できず、更に熱安定性も低い

ので好ましくなく、また $500\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると冷媒との相溶性が低下するので好ましくない。又、この範囲内であっても上記のように使用機種によりその使用粘度範囲が相違し、冷蔵庫用にあつては $40\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると摺動部における摩擦損失が大となる問題がある。更に、レシプロタイプのカーエアコンにおいては $40\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると潤滑性の問題があり、 $120\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると摺動部における摩擦損失が大きいという問題が生じ、又、ロータリータイプのエアコンにおいては $50\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であるとシール特性の問題があり、 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ を越えると冷媒との相溶性の問題がある。

【0053】

【作用及び発明の効果】ヒドロキシピバリン酸エステルは、冷媒との相溶性に優れると共に耐焼き付き性に優れるが、その製造過程で添加されるアルカリ金属触媒等のエステル化触媒を不純物として有し、その粘度が高く、精製して触媒を除去することが困難であり、通常電気抵抗値が $1 \times 10^{12}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 1 \times 10^{13}\text{ }\Omega\text{ cm}$ (25°C) 程度である。

【0054】本発明においては、このヒドロキシピバリン酸エステルに、相溶性に優れ、電気抵抗値の高い脂肪族エステルを混合することにより、電気抵抗値を高めることができ、冷媒との相溶性、耐焼き付き性に優れ、一定レベル以上の粘度を確保した冷凍機油組成物となしえるものである。以下、本発明を実施例、比較例により説明する。

【0055】

【実施例1】ヒドロキシピバリン酸エステルとして、一般式(1)におけるR、R'がイソヘプチル基のもの(分子量556、S. P. 値 9.2 MJ/m^3 、 40°C での粘度 203.1 cSt)を使用した。

【0056】また、混合されるエステルを、ペンタエリスリトール1モルと2-エチルヘキサン酸(直鎖部分でC₆酸)4モルとをエステル化反応〔触媒Ti(OC₄H₉)₄〕させ、エステル(重量平均分子量640、S. P. 値 9.1 MJ/m^3 、 40°C での粘度 44.4 cSt)を得、水酸化カリウムを56gを添加して触媒を中和した後、蒸留水により水洗して精製して調製した。

【0057】前記のヒドロキシピバリン酸エステル40重量%と、上記で調製したエステル60重量%からなる*

*組成の冷凍機油組成物を調製し、試料油1とした。

【0058】

【実施例2】実施例1で使用したヒドロキシピバリン酸エステル50重量%と、実施例1で調製したエステル50重量%からなる組成の冷凍機油組成物を調製し、試料油2とした。

【0059】

【実施例3】ヒドロキシピバリン酸エステルとして、一般式(1)におけるR、R'がイソヘプチル基のもの(分子量444、S. P. 値 9.1 MJ/m^3 、 40°C での粘度 99.5 cSt)を使用した。

【0060】また、混合されるエステルは、実施例1で調整したエステルを使用した。

【0061】前記のヒドロキシピバリン酸エステル80重量%と、エステル20重量%からなる組成の冷凍機油組成物を調製し、試料油3とした。

【0062】

【比較例1】実施例1で使用したヒドロキシピバリン酸エステル6重量%と実施例1で調製したエステル94重量%からなる組成の冷凍機油組成物を調製し、比較油1とした。

【0063】

【比較例2】実施例1で使用したヒドロキシピバリン酸エステルを比較油2とした。

【0064】

【比較例3】実施例1で調製したエステルを比較油3とした。

【0065】これらの各試料油、比較油と、冷媒としてR134a及びR125とのそれぞれの相溶性について、高温側での相溶性を維持する温度を測定し、比較した。尚、低温側ではいずれも -40°C で相溶性を維持していた。

【0066】また、耐焼き付き荷重をASTM(D2625)に記載されているFALEX試験法に従って評価した。

【0067】更に、電気抵抗値をアドバンテック社製、体積抵抗測定器を使用して測定した。各試料油、比較油についての結果を下記表1に示す。

【0068】

【表1】

	電気抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	焼き付き 荷重 (lb)	高温側での相溶性を 維持する温度 (°C)		40°Cでの 粘度 (cSt)
			R 134a	R 125	
試料油 1	2×10^{10}	1 0 0 0	80°C以上	5 9	6 8
" 2	1×10^{13}	1 1 0 0	"	6 5	7 6
" 3	1×10^{13}	1 0 0 0	"	6 8	7 0
比較油 1	8×10^{12}	7 0 0	"	5 3	4 8
" 2	3×10^{13}	1 2 0 0	"	6 9	2 0 3
" 3	2×10^{14}	7 0 0	"	5 1	4 4

【0069】表からわかるように、本発明の試料油は、
R 1 3 4 a との相溶性は勿論のこと、R 1 4 3 a より分
極度の高い R 1 2 5 に対しても優れた相溶性を示すと共*

* に、電気抵抗値、耐焼き付き性に優れた冷凍機油組成物
であることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 1 0 N 40:16

40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所